Ueber das

Dioxydiphenylmethan.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung

der

Doctorwürde in der Naturwissenschaft

an der

Universität Tübingen.

Vorgelegt von

Carl Beck

aus Nürtingen.

Nürtingen. 1877.

J. F. Raiger'sche Buchdruckerei.

Seinem Vater

gewidmet

vom Verfasser.

Indem ich vorliegende Dissertation der Oeffentlichkeit übergebe, fühle ich mich verpflichtet, meinen hochverehrten Lehrern Herrn Professor Dr. Lothar Meyer und Herrn Professor Dr. Wilhelm Städel für die mir während meiner Studienzeit in Tübingen erwiesene Theilnahme, sowie für die Anregung und Förderung dieser Arbeit öffentlich meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Bekanntlich hat man einen sehr grossen Theil der Kohlenstoffverbindungen in zwei Abtheilungen eingeordnet; in die Reihe der Fettkörper und diejenige der aromatischen Körper.

Wesentliche Unterschiede dieser beiden Gruppen liefern die Verbindungen, welche an Stelle von 1, 2, oder 3 Wasserstoffatome der Kohlenwasserstoffe die OH Gruppe sog. Hydroxyle enthalten, in der Fettkörperreihe die Alkohole, in der aromatischen Reihe die Phenole.[1])

Die Phenole haben von ihrem Hauptrepräsentanten, dem Phenylhydrat, Phenol oder Carbolsäure, den Namen erhalten,[2]) einem Körper, welcher durch seine ausgedehnte Anwendung in der Medicin und als Desinfectionsmittel allgemein sehr rasch bekannt wurde.

Die Phenole unterscheiden sich in ihrem Verhalten von den wahren Alkoholen dadurch, dass sie und ihre Aetherarten eine weit grössere Beständigkeit zeigen, und dass sie mehr säureähnliche Eigenschaften besitzen. Die Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen lassen sich mit wässrigen Alkalien mit Leichtigkeit gegen Metalle austauschen. Es entstehen so salzartige Verbindungen, die aber schon durch schwache Säuren z. B. Kohlensäure zu dem

[1]) Berthelot, Chimie organique fondée sur la Synthèse I. 466.

[2]) Kekulé, Chemie der Benzolderivate, Bd. 1, S. 256.

entsprechenden Phenol und einem kohlensauren Salz regenerirt werden.

Durch den Eintritt von Chlor, Brom, Jod oder Untersalpetersäure in den Kern des Kohlenwasserstoffes werden die sauren Eigenschaften der Phenole bedeutend erhöht.[1])

Die Phenole oxydiren sich nur schwierig, ihre Oxydation geht ohne Wasserstoffverlust unter Bildung eines dem Phenol analogen Produktes vor sich. Diese charakteristische Eigenschaft unterscheidet das Phenol hauptsächlich von den normalen Alkoholen, welche in diesem Fall unter Wasserstoffverlust zunächst Aldehyd liefern, der dann durch weitere Sauerstoffaufnahme in eine Säure übergeht. Auch durch direkte Substitution von einem Sauerstoffatom für zwei Wasserstoffatome werden die Alkohole in die Säuren übergeführt.

Die Darstellung der Phenole aus den Kohlenwasserstoffen kann auf mannigfache Weise geschehen.

Auf direktem Wege wird der Wasserstoff des Benzols und seiner Homologen nicht durch den Wasserrest OH vertreten; auch durch Schmelzen des Chlor, Brom oder Jodsubstitutionsproduktes des Benzols und seiner Homologen mit Alkalien, konnte bis jetzt keine doppelte Zersetzung erreicht werden, hingegen kann aus einem Halloidsubstitutionsprodukte eines Monoxylderivates durch Schmelzen mit Kali ein Bihydroxylderivat dargestellt werden.[2])

Auf indirektem Wege jedoch kann diese Vertretung erreicht werden und gibt es hiefür hauptsächlich zwei Methoden:

I. Der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate ist sehr leicht durch die NO_2 Gruppe vertretbar.

---

[1]) Kekulé: Annalen d. Chem. Bd. 137, S. 138.
[2]) Körner: Annalen d. Chem. Bd. 137, S. 197.

Diese wird durch Reduktionsmittel in die Amidogruppe umgewandelt, welche dann durch Einwirkung von Salpetersäure in die Diazogruppe übergeführt werden muss. Die schwefelsaure oder salpetersaure Diazoverbindung mit Wasser gekocht, giebt unter Entwickelung von Stickgas sämmtlichen Stickstoff der Verbindung ab, der dann durch eine Hydroxylgruppe ersetzt wird.

Die erste Umwandlung der NH_2 Gruppe bei Einwirkung von salpetriger Säure die Hydroxylgruppe an Stelle der Amidgruppe zu geben, wurde von Piria 1848 für das Asparagin beobachtet.[1]) Streker hat kurz nachher in derselben Weise aus Glycocoll die Glycolsäure, aus Leucin die Leucinsäure und aus Hippursäure die Benzoglycolsäure erhalten.[2]) Jetzt weiss man, dass alle amidartigen Verbindungen aus der Classe der Fettkörper in der Regel in dieser Weise zersetzt werden. Auch für die Amidoderivate aromatischer Substanzen sind schon seit längerer Zeit analoge Reaktionen beobachtet worden.[3]) Aber erst in neuerer Zeit hat Griess den stattfindenden Process klar gelegt.[4]) Er beobachtete, dass bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Amidoderivate aromatischer Substanzen zunächst keine Entwicklung von Stickstoff stattfindet, dass vielmehr Körper erhalten werden, welche auch noch den Stickstoff der salpetrigen Säure enthalten. Diese Körper wurden von Griess als Diazoverbindungen bezeichnet, eine leicht zersetzbare Zwischenstufe, die vor ihm nicht bekannt ward.

---

[1]) Piria: Annales chim. et phys. [3] XXIII. 113.
„ Annalen d. Chem. Bd. 68, S. 343.
[2]) Strecker: Annalen d. Chem. Bd. 68, S. 54.
[3]) Hunt: Annalen d. Chem. Bd. 76, S. 285.
Hofmann: ibidem 75, S. 359.
[4]) Griess: Annalen d. Chem. Bd. 106, S. 123;
„ ibidem Bd. 113, S. 201.

II. Die zweite Methode hat Kekulé aufgefunden [1]) und wird sie wo ausführbar auch stets als die einfachste eingeschlagen; sie beruht auf der Zersetzung der Sulphoderivate der Kohlenwasserstoffe durch Kalihydrat.

Durch die Zersetzung der Oxycarbonsäuren gelangt man gleichfalls zu diesen Hydroxylderivaten. [2]) Wie die Benzoësäure in Kohlensäure und Benzol zu zerfallen vermag, so können auch die der Benzoësäure entsprechenden Oxysäuren sich in Kohlensäure und Hydroxylderivate der Kohlenwasserstoffe zerlegen.

Das gewöhnliche Phenol entsteht häufig als Zersetzungsprodukt aus verschiedenen organischen Verbindungen beim stärkeren Erhitzen. So wird jetzt noch der grösste Theil des Phenoles aus dem zwischen 150°—200° siedenden Theile des Steinkohlentheers durch fraktionirte Destillation und (Fällung) Sättigung mit Kalihydrat gewonnen.

Bis jetzt kennt man Monoxyl, Bioxyl und Trioxylderivate, des Benzols und seiner Homologen, welche auch wohl als einatomige, zweiatomige und dreiatomige Phenole unterschieden werden.

Man nimmt für alle Hydroxylderivate die Kohlenwasserstoffe an, der Wasserstoff der Hydroxylgruppe sei nicht direkt, sondern durch den Sauerstoff an den Kohlenstoff gebunden. [3])

Wie der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metalle ersetzt werden kann, so ist er auch durch Alkoholradikale

---

[1]) Kekulé: Zeitschrift f. Chem. 1867, S. 30.
Ebenso hat Wurtz sich auch eingehender mit der Darstellung des Phenols nach dieser Methode beschäftigt.
Wurtz: Compt. rend. 64, S. 749.
„ Zeitschrift f. Chem. 1867, S. 299.

[2]) Gerhardt: Annalen d. Chem. Bd. 45, S. 25.

[3]) Couper: Annalen d. Chem. Bd. 110, S. 48.

und Säureradikale vertretbar. Durch direkte Einwirkung von Phenol auf Alkohole oder Säuren entstehen diese Aether niemals.

Die Alkoholäther bilden sich aber, wenn eine salzartige Verbindung des Phenoles mit den Chloriden, Bromiden oder Jodiden der Alkoholradikale behandelt wird.[1]) Diese ätherartigen Verbindungen der Phenole sind ziemlich beständig, werden wenigstens von Alkalien beim Kochen nicht zersetzt. Sie zerfallen indess bei der Einwirkung von Jodwasserstoff[2]), indem sie das Alkoholradikal gegen Wasserstoff austauschen und wieder Phenol regeneriren.

Die Säureäther entstehen durch Behandeln eines Phenoles oder dessen Alkalisalzes mit Säurechloriden[3]). Sie sind Verbindungen, die man sich durch die Substitution des Wasserstoffes im Phenol durch ein Säureradikal entstanden denken kann. Die Säureäther sind verhältnissmässig leichter zersetzbar als die alkoholischen. Sie zerfallen beim Kochen mit Alkalien[4]) und selbst schon beim Erhitzen mit Wasser in ihre Generatoren.

Der Unterschied der beiden Aetherarten liegt hauptsächlich darin, dass die alkoholischen Aether durch Säuren, die Säureäther durch Alkalien zersetzt werden.

In der aromatischen Reihe existiren jedoch auch wahre Alkohole, welche sich denen der Fettkörperreihe vollkommen analog verhalten. Dieselben sind mit den Phenolen isomer. Wir erklären ihr von diesen abweichendes Verhalten durch die Annahme, dass die Hydroxylgruppe nicht Wasserstoffatome des Benzolkernes, sondern der eingetre-

[1]) Williamson: Annalen d. Chem. Bd. 37, S. 37.
Cahours: ibidem 38, S. 226.
[2]) Graebe: Annalen d. Chem. Bd. 139, S. 149.
[3]) Williams. u. Scrugh.: Annalen d. Chem. Bd. 92, S. 317.
[4]) Cahours: Annalen d. Chem. Bd. 92, S. 316.

tenen Methyl, Aethylatome ersetzen[1]), dass also die Hydroxylgruppe nicht im Kern des Kohlenwasserstoffes der aromatischen Reihe, sondern an der Seitenkette sich befinde, die stets den Kohlenwasserstoffen der Fettreihe angehört. Es erklärt sich daher vollständig das analoge Verhalten dieser Alkohole mit dem der Alkohole der Sumpfgasreihe.

Vorstehend besprochene Regeln lassen entscheiden, ob ein Körper zur Klasse der Phenole gehört.

In Nachstehendem gebe ich die Beschreibung eines Körpers, dessen Charakter und chemisches Verhalten ihn unzweideutig in die Reihe der Phenole stellt.

Um die Identität des Diphenylmethanes, dargestellt: I. nach Zinke aus Benzylchlorid und Benzol mit Zink[2]), II. durch Reduktion mit nascirendem Wasserstoff aus Benzophenon[3]) zu beweisen, liess Staedel Schwefelsäure auf die so verschieden erzeugten Diphenylmethane einwirken und erhielt beide Male Diphenylmethansulphosäure aus deren Kalisalz durch Schmelzen mit Kalihydrat er einen Körper bekam von der vermuthlichen Zusammensetzung[4]) $(C_6 H_4 OH)$: CH_2. Dieser Körper bildet den Gegenstand für die nachfolgende Untersuchung.

---

[1]) Kekulé: Annalen d. Chem. Bd. 137, S. 137—145.
[2]) Zinké: Annalen d. Chem. Bd. 159, S. 367.
[3]) Staedel: Berl. Berichte VI., S. 1401.
[4]) Staedel: Berl. Berichte VII., S. 1481.

Bei der Neudarstellung des Diphenylmethanes oder Benzylbenzoles $C_{13}H_{12}$ (als des Ausgangsmateriales) wurde diejenige von Zinke als die bequemste benützt.[1])

Zinke stellt diesen Kohlenwasserstoff durch Erwärmen von Benzylchlorid und Benzol unter Anwendung von Zinkstaub am Rückflusskühler dar. Die Reaktion verläuft anfänglich sehr stürmisch, so dass für die Darstellung die Anwendung einer geräumigen Retorte und weiten Kühlröhre wesentlich ist. Zinke erhielt aus 300 gr. Benzylchlorid und 140 gr. Benzol 70 gr. Diphenylmethan. Meine Ausbeute betrug aus je 800 gr. Benzylchlorid, 420 gr. Benzol 170 gr. Diphenylmethan. Nebenbei erhielt ich auch eine ziemlich bedeutende Menge höher siedender Flüssigkeit, (über 262°) welche nach mehr monatlichem Stehen eine grosse Quantität schön ausgebildeter Prismen auschied, welche sich als das von Doer und Zinke beobachtete Kohlenwasserstoffgemenge zweier isomerer Dibenzylbenzole[2]) mit dem Schmelzp. 83°—84° erwiesen.

In reinem Zustand stellt das Diphenylmethan eine farblose aus Nadeln bestehende Krystallmasse dar, welche bei 26°—27° schmilzt und bei 261°—262° siedet. In Alkohol und Aether ist dieser Kohlenwasserstoff leicht löslich.

Dioxydiphenylmethan.

C_6H_4–OH–CH_2–C_6H_4–OH.

Zur Darstellung des neuen Körpers wurde Diphenylmethan in kleinen Mengen nach und nach in ein Gemenge von englischer und rauchender Schwefelsäure ein-

[1]) Zinke: Annalen d. Chem. Bd. 159, S. 374.
[2]) Doer: Berl. Berichte V., S. 795.
Zinke: ibidem VI., S. 119.

getragen und das Gemisch im Wasserbad erwärmt, bis sämmtlicher Kohlenwasserstoff gelöst d. h. in die Sulphosäure übergeführt war. Das Säuregemenge färbte sich schliesslich dunkelbraun und liess sich mit Wasser in jedem Verhältnisse mischen, ohne sich zu trüben. Die mit Wasser verdünnten Säuren versetzte ich im Ueberschuss mit gepulverter Kreide, erwärmte und filtrirte den ausgeschiedenen Gyps ab. In dem Filtrat befand sich das lösliche sulphosaure Kalksalz, das mit einer Lösung von kohlensaurem Kali genau zersetzt wurde. Die von dem gebildeten kohlensauren Kalk abfiltrirte Lösung ergab zur Trockene verdampft, das Kalisalz der Sulphosäure. Dieses wurde hierauf in mehreren kleineren Portionen im Ueberschuss mit kaustischem Kali im Silbertiegel geschmolzen. (Die Temperaturgrade mit Sicherheit zu bestimmen, bei welchen diese Phenolbildung am günstigsten vor sich geht, war mir nicht möglich, sie liegen zwischen 200° und 300°).

Als geeignetste Darstellungsweise erwies sich 1 Theil Kalisalz mit 2 Theilen Kalihydrat eine Stunde unter häufigem Umrühren zu schmelzen. Die Schmelze löste sich klar in Wasser und schied in verdünnte Schwefelsäure gebracht unter reichlicher Entwicklung von Schwefligersäure einen perlmutterglänzenden mit harzartigen Körpern vermengten Niederschlag ab, der mit mehr Wasser gekocht sich grösstentheils löste. Die Lösung heiss abfiltrirt, schied beim Erkalten ziemlich farblose, perlmutterglänzende Blättchen ab. Der Rückstand auf dem Filter bestand aus einem harzartigen braunen Körper, der in Alkohol vollständig sich löste. Die Krystallblättchen suchte ich durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in welchem sie in beträchtlicher Menge löslich, zu reinigen. Auffallend war mir, dass durch das öftere Umkrystallisiren aus Wasser der Körper statt

in Blättchen in feine Nadeln von gleichem Schmelzpunkte auftrat; diese Nadeln giengen in Berührung mit den Blättchen wieder in die Letzteren über. Der neue Körper dürfte demgemäss wahrscheinlich dimorph sein.

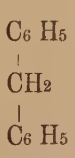
I. Darstellung. 170 gr. Diphenylmethan ergaben 325 gr. sulphosaures Kalisalz und 25 gr. Phenol = 12% der berechneten Ausbeute.

II. Darstellung. 200 gr. Diphenylmethan ergaben 500 gr. Kalisalz und 39 gr. Phenol = 16%.

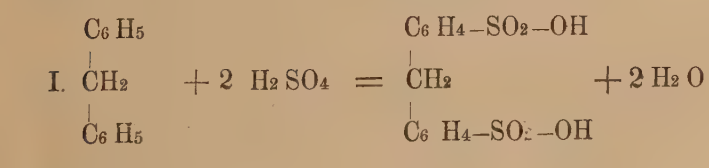
Hiebei ist nicht gerechnet das noch in den Mutterlaugen enthaltene Phenol, welches erst später durch Ausfällen der concentrirten alcoholischen Lösung der Rückstände mit Wasser und öfteres Umkrystallisiren endlich von dem harzartigen Körper getrennt werden konnte. Dieses Verfahren ergab zusammen noch weitere 30 gr. reines Phenol.

Die berechnete Ausbeute ist: 168 gr. Diphenylmethan, 416 gr. Kalisalz und 200 gr. Phenol.

Der chemische Vorgang bei der Darstellung dieses neuen Körpers wird, da dem Diphenylmethan nach Zinke die Constitutionsformel



zukommt,[1]) wahrscheinlich folgender sein:



[1]) Zinke: Berl. Berichte 159, S. 374.

$$\text{II.}\quad \begin{array}{l} C_6H_4{-}SO_2{-}OK \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_4{-}SO_2{-}OK \end{array} + 2\,KOH = \begin{array}{l} C_6H_4{-}OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_4{-}OH \end{array} + 2\,K_2SO_3$$

Indessen ist es nicht von vornherein erwiesen, dass nicht vielleicht die beiden Schwefelsäurereste mit ein und demselben Phenyl verbunden sein könnten. Die später ausgeführten hier nachfolgenden Untersuchungen über die Constitution des Dioxydiphenylmethanes bestätigten die Annahme, dass an jedem der beiden Phenyle ein Wasserstoffatom durch einen Schwefelsäurerest vertreten wird.

Dieses neue Phenol stellt in reinem Zustand aus Wasser krystallisirt ein gelblichweisses, sehr volumenreiches krystallinisches vollkommen luftbeständiges Pulver dar. Aus Wasser den Körper in bestimmbaren Krystallformen zu erhalten war mir nicht möglich, da beim Verdunsten der wässrigen Lösung unter dem Exsiccator nur sehr dünne grosse Blätter erschienen. In Alkohol ist das Phenol in sehr beträchtlicher Menge löslich. Aus einer alkoholischen Lösung erhielt ich nach langsamem Verdunsten compakte Krystalle, die wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören. Sehr leicht ist dasselbe in Aether, ziemlich leicht in Chloroform löslich, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Sein Schmelzpunkt ist 158°, bei höherer Temperatur sublimirt es, löst sich mit Leichtigkeit in Kalilauge, und wird aus der Lösung durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausgefällt. Mit Eisenchlorid giebt die wässrige Lösung des Phenoles eine braungelbe Trübung, die sich beim längeren Stehen an der Luft in eine purpurrothe Färbung umwandelt. Essigsaures Blei bewirkt eine Trübung, Bromwasser reichliche gelbe Ausfällung; auch in sehr verdünnter Lösung zeigte sich noch eine starke Trübung. Mit Wasserdämpfen ist das Phenol nicht flüchtig.

Die Analysen des neuen Körpers lieferten folgende Resultate:

I. 0,3245 gr. Substanz gaben 0,9270 gr. CO_2 und 0,1895 gr. H_2O.

II. 0,2110 gr. Substanz gaben 0,6047 gr. CO_2 und 0,1211 gr. H_2O.

	Gefunden:			Berechnet:
	I.	II.	Mittel	
	%	%	%	%
C	77,90	78,05	78	78
H	6,47	6,37	6,44	6
O	—	—	—	16

Diese Berechnung auf die Formel $(C_6 H_4 OH)_2 CH_2$, erweist demnach den Körper als ein Dioxydiphenylmethan.

Alkalisalze des Dioxydiphenylmethanes.

Wie das Phenol in Kalilauge sich mit Leichtigkeit löst, so ist es in alkoholischer Alkalilösung noch in erhöhtem Massstabe der Fall, wesshalb sich aus einer solchen auch bei grösster Concentration keine Krystalle von Phenolalkalien abscheiden. Es färbt sich die anfänglich farblose Flüssigkeit, wohl in Folge von Oxydation nach und nach dunkelgrün. Ich versuchte nun auf andere Weise das Kali- oder Natronsalz des Phenols darzustellen.

Dioxydiphenylmethan in entwässertem Aether gelöst und diese Lösung mit alkoholisch-ätherischer Kalilösung versetzt schied einen weissen krystallinischen Niederschlag von Phenolkalium ab, der an der Luft sich rasch wieder veränderte. Dasselbe Verfahren mit einer alkoholisch ätherischen Natronlösung ausgeführt gab ein weisses Krystallpulver, das schnell abfiltrirt und unter dem Exsiccator getrocknet wurde. Das

so getrocknete Salz suchte ich zu analysiren. Schon die Athmosphäre wirkte theilweise zersetzend auf dasselbe ein; das ursprünglich weisse Krystallpulver röthete sich immer mehr, so dass auch ein Trocknen desselben bei niederer Temperatur sich schwer ausführen liess, da statt Gewichtsverlust sich Gewichtszunahme zeigte. Ich suchte diese Uebelstände soviel wie möglich zu umgehen und bestimmte den Alkaligehalt des Salzes. Der gefundene Gehalt an Natron sprach weder für eine neutrale noch saure Verbindung. Der Procentgehalt schwankte zwischen beiden.

Um nun ein reines neutrales oder saures Salz zu bekommen, brachte ich eine titrirte alkoholische Natronlösung im berechneten Verhältniss mit der ätherischen Lösung des Phenoles zusammen. Auf diese Weise gelangte ich zu dem neutralen und sauren Phenolnatron, beide sind krystallinische Pulver, die sich äusserlich nicht wesentlich von einander unterscheiden. In Wasser und Alkohol sind sie leicht löslich mit grüner Farbe, in Aether hingegen schwer.

Die Analyse des neutralen Salzes ergab:

Gefunden 19,10% Na. Berechnet 18,85% Na.

Die des sauren:

Gefunden 11,34% Na. Berechnet 10,40% Na.

Phenolbaryum.

$(C_6 H_4 O)_2 Ba CH_2$.

In kochendem Barytwasser löst sich das Dioxydiphenylmethan in beträchtlicher Menge. Beim Erkalten scheidet sich aber der grösste Theil desselben wieder unverändert aus. Das Filtrat im Vacuum weiter verdunstet, ergab kleine compakte, ziemlich unbeständige Krystalle, deren Barytgehalt leicht nachgewiesen werden konnte.

Alkoholische Aether des Dioxydiphenylmethanes.

Ist das Dioxydiphenylmethan ein Phenol, so muss es auch alkoholische Aether bilden können, indem wir den Wasserstoff des Hydroxyles durch Alkoholradikale ersetzt annehmen dürfen, analog den Anisolen.

Cahours stellte 1841 zuerst das Anisol, den Phenolmethyläther dar, durch Destillation von Anissäure mit Baryt[1]). Erst zehn Jahre später zeigte er, dass das Anisol auch entsteht, wenn ein Phenolalkali mit Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre auf 100^0—120^0 erhitzt wird[2]). Es ist dies die gewöhnliche und passendste Darstellung dieser Aether.

Die Reindarstellung derselben verursachte ziemlich grosse Schwierigkeit, da dieselben bei ihren niederen Schmelzpunkten und der grossen Löslichkeit in Alkohol und Aether nur schwer rein und krystallisirt erhalten werden konnten. Zuerst wurde nur mit dem Natronsalz des Dioxydiphenylmethanes als dem Beständigeren der Alkalisalze gearbeitet, wobei sich aber das entstehende Jodnatrium wegen seiner grossen Löslichkeit in Alkohol nur schwierig von dem gebildeten Aether trennen liess.

Als eine praktische Darstellungsweise für diese Aether erwies sich: Das Kaliumsalz des Phenols in wenig Weingeist gelöst mit Jodmethyl, Jodäthyl $1\frac{1}{2}$ Stunden lang am Rückflusskühler und unter erhöhtem Druck im Wasserbad zu behandeln. Das Phenolalkali mit den Jodsubstitutions-

[1]) Cahours: Annalen d. Chem. Bd. 41, S. 69.
[2]) Cahours: Annalen d. Chem. Bd. 78, S. 226.

producten des Alkohol in zugeschmolzenen Röhren auf 100° erhitzt, lieferte dasselbe Resultat.

Dimethoxyldiphenylmethan.

$(C_6H_4-O-CH_3)_2CH_2$.

Der Aether stellt weisse Krystallblätter dar, die bei 48°—49° schmelzen und bei 330°—340° sieden. Er ist unlöslich in Wasser, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether.

Die Analysen liefern folgende Resultate:

I. 0,1217 gr. Substanz gaben 0,3537 gr. CO_2 und 0,0775 gr. H_2O.

II. 0,3699 gr. Substanz gaben 1,0644 gr. CO_2 und 0,2322 gr. H_2O.

	Berechnet.		Gefunden.	
			I.	II.
C_{15}	180	78,95	79,02	79,11
H_{16}	16	7,02	7,07	7,03
O_2	32	14,05	—	—
	228	100,00		

Diaethoxyldiphenylmethan.

$(C_6H_4-O-C_2H_5)_2CH_2$.

Entsteht auf gleiche Weise wie der Methyläther durch Erhitzen des Phenolkalis mit Jodäthyl. Die rein weiss schimmernden Schüppchen sind spec. schwerer als Wasser. Sie schmelzen bei 38°—39°; lösen sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether.

Die Analysen der Verbindung lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2864 gr. Substanz gaben 0,8363 gr. CO_2 und 0,1986 gr. H_2O.

II. 0,2777 gr. Substanz gaben 0,8095 gr. CO_2 und 0,1934 gr. H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{17}	204	79,68	79,63	79,52
H_{20}	20	7,81	7,70	7,75
O_2	32	12,51	—	—
	256	100,00		

Es lag nahe, bei dem Vorhandensein von zwei Hydroxylgruppen in dem neuen Phenol einen sauren Aether darzustellen. Denselben suchte ich zu erhalten, indem ich auf das saure Phenolkalium, Jodmethyl in vorhin angegebener Weise einwirken liess. Leider erhielt ich kein günstiges Resultat, das Reaktionsprodukt erwies sich als eine schwer krystallisirende seifenähnliche Masse (Schmelzpunkt 60°—72°), welche beim weiteren Behandeln mit Lösungsmitteln, hauptsächlich unverändertes Dioxydiphenylmethan und den neutralen Methyläther gab. Die Behandlung dieses Gemenges mit Acetylchlorid sowie Benzoylchlorid lieferte, obgleich Einwirkung stattfand, auch keine günstigen Resultate, da trotz sehr häufigen Umkrystallisirens des Reaktionsproduktes keine constant schmelzenden Körper erhalten wurden.

Säureäther des Dioxydiphenylmethanes.

Diacetoxydiphenylmethan.

$(C_6H_4–O–C_2H_3O)_2CH_2$.

Entsteht durch direkte Einwirkung von Chloracetyl auf Dioxydiphenylmethan und wurde dargestellt durch gelindes Erhitzen desselben mit überschüssigem Acetylchlorid im offenen Gefäss. Nach dem Verdunsten des überschüssig zugesetzten Acetylchlorides und dem wiederholten Umkrystallisiren des zurückbleibenden weissen Körpers aus Alkohol wurde der Aether in schön ausgebildeten farblosen Prismen erhalten.

Der Essigäther schmilzt bei 60°—62° und wird von kochender Kalilauge leicht zersetzt.

Eine Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,2223 gr. Substanz gaben 0,5849 gr. CO_2 und 0,1214 gr. H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{17}	204	71,83	71,74
H_{16}	16	5,63	6,02
O_4	64	22,54	—
	284	100,00	

Dibenzoyloxyldiphenylmethan.

$(C_6H_4–O–C_6H_5–CO)_2CH_2$.

Der Benzoësäureäther liess sich auch direkt erhalten aus dem Dioxydiphenylmethan, indem dasselbe im Ueberschuss

mit Benzoylchlorid erhitzt wurde, bis keine Salzsäure mehr entwich. Die klare Lösung hierauf kalt mit kohlensaurem Natron behandelt (zur Zersetzung des überschüssig zugesetzten Benzoylchlorides) der Rückstand abfiltrirt, ausgewaschen und in heissem Alkohol gelöst, gab den Benzoyläther in prachtvollen seidenglänzenden Nadeln, die bei 156° schmelzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich schwerlöslich, in Aether dagegen leichter löslich sind. Beim Kochen mit Kalilauge zerfällt der Aether in benzoësaures Kali und Dioxydiphenylmethan.

Die Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,3595 gr. Substanz gaben 1,0477 gr. CO_2 und 0,1563 gr. H_2O.

II. 0,1487 gr. Substanz gaben 0,4324 gr. CO_2 und 0,0651 gr. H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{27}	324	79,41	79,47	79,28
H_{20}	20	4,90	4,83	4,86
O_4	64	15,69	—	—
	408	100,00		

Bei allen Elementaranalysen dieser Aether beobachtete ich, dass beim Verbrennen mit Kupferoxyd zuletzt ein kleiner Rest Kohle von der angewandten Substanz zurückblieb, der nur bei Anwendung der grössten Hitze sich in Kohlensäure verwandelte. Der Benzoyläther des Dioxydiphenylmethanes gab mir dies in erhöhtem Grade zu beobachten Gelegenheit. Vier Elementaranalysen desselben mit Kupferoxyd gaben den Kohlenstoffgehalt immer um 0,5% bis 0,8% zu niedrig an, während der Wasserstoffgehalt mit der Rechnung stimmte. Dies veranlasste mich

andere Methoden zur Analyse dieses Aethers anzuwenden. Das Verbrennen der Substanz mit chromsaurem Blei gab bessere Resultate. Die besten, oben angegebenen Analysen dieses Benzoyläthers, wurden nach dem Kopferschen Verbrennungsverfahren erhalten.[1])

Substitutionsproducte.

Es musste von Interesse sein bei der Substitution des Dioxydiphenylmethanes durch die Halogene ein den Phenolen ähnliches Verhalten zu constatiren, da ja die Entdeckung dieser Phenolderivate, von denen einzelne schon seit verhältnissmässig langer Zeit bekannt sind, für die Begründung der Lehre von der Substitution eine so grosse Bedeutung hatte.[2])

I. Durch direkte Einwirkung von Bromdämpfen auf den Körper trat schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständige Zerstörung desselben ein.

II. Ebenso war die Einwirkung des Broms in wässriger Lösung auf eine ätherische Lösung des Dioxydiphenylmethanes von keinem günstigen Erfolg.

III. Wie früher angegeben bildet das neue Phenol mit Bromwasser einen gelben Niederschlag. Da nun das Phenol nur wenig von kaltem Wasser aufgenommen wird, bereitete ich eine heisse Auflösung desselben, die dann kochend mit Bromwasser behandelt wurde; hiebei schied sich ein rother harzartiger Körper aus, der sich in Alkohol und Aether leicht löste. Diese alkoholische Lösung schied beim Verdunsten kleine gelbe Krystalle ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren schimmernde Krystall-

[1]) Kopfer: Berliner Bericht IX., S. 1377.
[2]) Laurent: Annalen d. Chem. Bd. 43, S. 212.

blättchen lieferten, die bei 225° schmolzen. Eine Brombestimmung dieses Körpers, durch Glühen mittelst Aetzkalk ausgeführt, zeigte, dass der gefundene Bromgehalt einem Tetrabromsubstitutionsprodukt des Dioxydiphenylmethanes $C_{13}H_8Br_4O_2$ entspricht.

0,2722 gr. Substanz gaben 0,3915 gr Ag Br

Berechnet:	Gefunden:
62,01% Br	61,21% Br

Diese Methode zeichnet sich also vor den beiden andern Versuchen durch günstige Resultate aus, wiewohl noch eine bessere Ausbeute auf andere Weise (siehe später IV) erzielt wurde. Hiezu gelangte ich jedoch erst auf einem Umwege, indem es nöthig war, von einem Additionsprodukt auszugehen, dessen Darstellung und Verhalten zunächst folgen soll.

Additionsprodukt.

Die Eigenschaft, der aus der heissen Lösung des Dioxydiphenylmethanes mit Bromwasser gefällten Verbindung, nämlich durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol einen weissen in kaltem Alkohol ziemlich schwerlöslichem Körper zu geben, (während die Flüssigkeit sich dunkler färbt und stark nach Bromäthyl riecht) legte die Vermuthung eines möglichen Additionsproduktes des Phenoles nahe. Dieses zu gewinnen ward folgender Weg eingeschlagen.

In eine ätherische Dioxydiphenylmethanlösung tropfte ich langsam Brom. Dasselbe wurde gelöst ohne Bromwasserstoffentwickelung. Die Lösung dann bei niederer Temperatur (unter 0°) verdampft, lieferte eine gelbe Krystallmasse, die schnell abgepresst und dadurch analysirt wurde, dass man eine abgewogene Menge der Substanz mit alkoholischer

*

Natronlauge am Rückflusskühler ½ Stunde lang erwärmte. Die Mischung hierauf mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert, (um etwaige Substitutionsprodukte zu entfernen) schied wirklich einen schuppigen krystallinischen Niederschlag ab, der im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich und aus alkoholischer Lösung in kleinen dünnen Krystallen erhalten werden konnte. Schmelzpunkt 220°—222°. Eine Analyse davon, die ich mit No. I bezeichnen will, ergab folgende Zahlen:

Analyse No. I.

0,1746 gr. Substanz gaben 0,2586 gr. Ag Br = 63,03% Br.

Das salpetersaure Filtrat wurde mit salpetersaurem Silber versetzt, worauf auch in dieser Lösung eine Abscheidung von Bromsilber stattfand, was zweifellos auf ein Additionsprodukt hinweist und durch die Analyse No II bestätigt wird.

Analyse No. II.

1,245 gr. Substanz gaben 0,417 gr. Ag. Br. = 14,33% Br.

Die Summe des Bromgehaltes aus dem substituirten und addirten Theile, also Resultat der Analyse I und II lässt auf die Formel $C_{13}H_9Br_5O_2$ schliessen, welche auf Grund der Constitution des Dioxydiphenylmethanes folgende Stellung der Bromatome zulassen dürfte:[1])

$$HO-C_6H_3Br_2-CH_2-C_6H_3Br_2-OH$$
$$HBr.$$

Grund für diese Vermuthung giebt die Analyse No. I, deren Ausführung ebenso ein Substitutionsprodukt anneh-

[1]) Eine ähnliche Addition der Unterchlorigensäure an aromatische Amine wurde von Witt in neuerer Zeit beobachtet. Berliner Bericht VIII. S. 1226.

men lässt, wie die Analyse No. II ein Additionsprodukt, wobei nach dem Resultate 4 Bromatome auf jenes und 1 Bromatom auf dieses kommen, denn auf 4 Bromatome sind zu berechnen und wurden gefunden,

62,02% Br 63,03% Br;

auf eine Bromwasserstoffmolekel

sind zu berechnen und wurden gefunden,

13,40% Br 14,33% Br.

Der beidemal zu hoch gefundene Bromgehalt kann wohl der Unbeständigkeit des Additionsproduktes und der desshalb schon schwierig genau auszuführenden Analyse zuzuschreiben sein.

An der Luft entwickelt das Additionsprodukt reichlich Bromwasserstoff, in Alkohol löst es sich leicht unter Bildung von Bromäthyl, die Lösung scheidet beim Verdunsten Krystalle ab, die bei 218°—224° schmolzen.

Eine Brombestimmung dieser Krystalle ergab:

0,3736 gr. Substanz; 0,4046 gr. Ag Br = 62,62% Br.

Durch Behandeln des Additionsproduktes mit Alkohol gelangte ich hiemit zur Darstellung IV. eines Substitutionsproduktes.

IV. Nach dieser Methode wurde das Substitutionsprodukt durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol und Fällen durch Wasser schliesslich als reine Verbindung in grösserer Menge dargestellt. Die nach der Methode von Carius ausgeführten Brombestimmungen lieferten folgende Zahlen:

I. 0,2243 gr. Substanz ergaben 0,3259 gr. Ag Br = 61,83% Br.

II. 0,2722 gr. Substanz ergaben 0,3965 gr. Ag Br = 61,99% Br.

Die Elementaranalysen dieses Bromsubstitutionsproduktes, (des Tetrabromoxydiphenylmethanes $C_{13}H_8Br_4O_2$) wurden nach dem Kopferschen Verfahren ausgeführt.[1])

I. 0,236 gr. Substanz gaben 0,2687 gr. CO_2 und 0,0375 gr. H_2O.

II. 0,2682 gr. Substanz gaben 0,3070 gr. CO_2 und 0,0426 gr. H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{13}	156	30,23%	31,05%	31,21%
H_8	8	1,55%	1,76%	1,76%
Br_4	320	62,01%	61,83%	61,99%
O_2	32	6,21%	—	—
	516	100,00		

Tetrabromoxydiphenylmethan.

$C_{13}H_8Br_4O_2$.

Das Tetrabromoxydiphenylmethan stellt in reinem Zustand kleine in's Röthliche schimmernde Blättchen dar, die bei 225° schmelzen und in Alkohol und Aether sich lösen. Durch Wasser wird die Verbindung aus alkoholischer Lösung als ein seidenglänzender weisser Niederschlag abgeschieden. Ueber ihren Schmelzpunkt erhitzt, zersetzt sich die Bromverbindung. In kohlensaurem Natron wird sie leicht unter Kohlensäurenentwicklung gelöst.

[1]) Kopfer: Berl. Berichte IX., S. 1377.

Oxydationsprodukt.

$(C_6H_4–O–C_2H_5)–CO–(C_6H_4–O–C_2H_5)$.

Bei den Versuchen einer Oxydation des Dioxydiphenylmethanes leitete mich der Gedanke, die zwei Wasserstoffatome des Sumpfgasrestes durch Sauerstoff zu ersetzen, um so zu einem Keton zu gelangen.

Das Dioxydiphenylmethan zeigte sich jedoch zu unbeständig gegen die direkte Einwirkung von Oxydationsmittel.

Die sehr glatte und reichliche Ausbeute an Alkoholäther veranlasste mich an diesen die Oxydationsversuche fortzusetzen. Der Aethyläther wurde zu diesem Zweck in Eisessig (indem er in beträchtlicher Menge löslich) gelöst, und diese Lösung vorsichtig mit einer Auflösung von Chromsäureanhydrid in Eisessig versetzt. Schon nach ganz kurzer Zeit schied sich ein grünes Pulver ab, das auf weiteren Zusatz der Chromsäurelösung sich bedeutend vermehrte. (Vermuthung auf Bildung eines organischen Chromsalzes bestätigte die Prüfung nicht). Die stark essigsaure abfiltrirte braungefärbte Lösung gab mit Wasser verdünnt, reichliche Ausfällung eines weissen Körpers, der aus Alkohol in prachtvollen glimmerartigen Krystallblättchen auskrystallisirte, die bei 131° schmolzen. Die Mutterlauge enthielt noch unveränderten Aethyläther. Der lufttrockene Körper mit Kupferoxyd verbrannt, lieferte folgende Zahlen:

I. 0,1696 gr. Substanz gaben 0,471 gr. CO_2 und 0,108 gr. H_2O.

II. 0,1828 gr. Substanz gaben 0,5066 gr. CO_2 und 0,1158 gr. H_2O.

	Berechnet:		Gefunden:	
			I.	II.
C_{17}	204	75,56	75,73	75,57
H_{18}	18	6,66	7,07	7,07
O_3	48	17,78	—	—
	270	100,00		

Der oxydirte neue Körper unterscheidet sich wesentlich von dem Aethyläther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 131°, stärker erhitzt sublimirt er vollständig. In Alkohol ist der Körper schwerer löslich, als der Aethyläther, kohlensaure Alkalien vermögen ihn nicht zu lösen. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich den Körper einmal in compakten durchsichtigen Nadeln, die an der Luft bald milchig trübe wurden, auch lag der Schmelzpunkt um 8° niedriger; was wohl für einen Krystallwasser- oder Krystallalkoholgehalt der Substanz sprechen wird. Durch Umkrystallisiren lieferten die Nadeln den glimmerartig krystallisirenden Körper mit dem Schmelzpunkt 131°.

Schlussbetrachtung.

Die wohl charakterisirten Eigenschaften des Dioxydyphenylmethanes, namentlich sein Verhalten gegen Bromwasser, das Vermögen sich in Alkalien leicht zu lösen und durch Einleiten von Kohlensäure wieder unverändert ausgefällt zu werden, stellen unzweifelhaft den Charakter des neuen Körpers als ein dem Phenol entsprechender fest.

Bei der Zusammensetzung des Dioxydiphenylmethanes war es anfänglich ungewiss, ob zwei Hydroxylgruppen oder nur eine Solche in den Phenylresten enthalten seien, d. h. ob

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4{-}OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_4{-}OH. \end{array}$$

Die Elementaranalyse entschied für zwei Hydroxylgruppen.

Die Annahme, dass beim Vorhandensein nur einer Hydroxylgruppe diese im Methylradikale sich befände, ist sowohl durch die Phenoleigenschaften, als auch durch die Bildung des neuen Körpers aus der Sulphosäure des Diphenylmethanes ausgeschlossen.

Die Darstellung und Analyse der alkoholischen Aether, der Säureäther, sowie des sauren und neutralen Kalisalzes dieses Phenols entscheidet wohl für die Gegenwart von zwei Hydroxylgruppen, nicht aber für deren Stellung zu einander. Zwei Annahmen sind ja hier möglich, nämlich:

$$\begin{array}{l} C_6H_3(OH)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{array} \qquad \text{oder} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4{-}OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_4{-}OH. \end{array}$$

Die Versuche von R. Kade[1]) über die Spaltung der Dibenzyldisulphosäure haben gezeigt, dass durch stärkeres Erhitzen mit Kalihydrat die CH_2 Gruppe dieser Verbindungen in die CO Gruppe übergeführt wird, und dass dann weiter je nach der Stellung der Hydroxyle entweder oxybenzoësaures Kali und gewöhnliches Phenol, oder im andern Fall Resorcin und benzoësaures Kali entstehen müsste, Verbindungen, die gut charakterisirt sind; also

[1]) Kade: Berl. Berichte VII., S. 239.

entweder $\begin{cases} C_6H_4-OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_4-OH \end{cases} = \begin{array}{l} C_6H_4\,OH \\ | \\ CO-OK \\ \quad | \\ \quad H \\ | \\ C_6H_4-OH \end{array}$

oder $\begin{cases} C_6H_3-(OH)_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C_6H_5 \end{cases} = \begin{array}{l} C_6H_3-(OH)_2 \\ | \quad\quad H \\ CO-OK \\ | \\ C_6H_5. \end{array}$

Um dieses zu constatiren wurde Dioxydiphenylmethan mit überschüssigem Kali längere Zeit auf annähernd 300° erhitzt. Ein vierstündiges Erhitzen mit Kalihydrat auf 200° bis 250° zersetzte das Dioxydiphenylmethan nicht, es bildete sich nur sein Kaliumsalz, aus dessen Lösung durch Einleiten von Kohlensäure das unveränderte Phenol wieder ausgeschieden wurde. Die Schmelze wurde in Wasser gelöst und zur Zersetzung des möglicherweise noch vorhandenen unzersetzten Dioxydiphenylmethanes und des neugebildeten carbolsauren Kalis Kohlensäure eingeleitet. Das von wenig ausgeschiedenem Dioxydiphenylmethan getrennte und mit Aether ausgeschüttelte Filtrat lieferte nach dem Verdunsten desselben eine weisse Krystallmasse, von dem eigenthümlichen Geruch der Carbolsäure.

Eine wässrige Lösung der Krystallmasse gab mit Eisenchlorid eine schön violette Färbung. Mit Wasserdämpfen war die erhaltene Salzmasse leicht flüchtig, im Destillat entstand auf Zusatz von Bromwasser eine reichliche gelbe Ausfällung, die aus Alkohol in Nadeln krystallisirte, welche bei 94°—95° schmolzen:

Eine Brombestimmung lieferte folgende Zahlen:

0,1414 gr. Substanz gaben 0,240 gr. Ag Br = 72,20% Br.
Tribromphenol $C_6H_2Br_3-OH$ verlangt 72,48% Br.

Mithin ist die Bildung der Carbolsäure bei der Zersetzung des Dioxydiphenylmethanes durch Schmelzen mit Kalihydrat konstatirt.

Nachdem durch das Ausschütteln der Schmelzelösung mit Aether, das gebildete einsäurige Phenol entfernt war, wurde mit Schwefelsäure versetzt, um etwaige gebildete Benzoësäure in Freiheit zu sezten, alsdann durch Ausschütteln mit Aether von der Lösung getrennt. Der abgehobene Aether ergab nach seinem Verdunsten eine braune krystallinische Masse, die in Wasser sich ziemlich leicht löste. Durch Umkrystallisiren aus Wasser und Entfärben mit Thierkohle erzielte ich klare Prismen, die bei 210° schmolzen, mit Eisenchlorid einen gelben, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag gaben und bei 100° getrocknet verwitterten, d. h. 1 Molekel Krystallwasser verloren.

0,1718 gr. Substanz gaben bei 100° getrocknet 0,0198 gr. Wasser ab.

Berechnet auf 1 Mol. H_2O; Gefunden:
11,53%. 11,52%.

Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Oxybenzoësäure:

0,1488 gr. Subst. ergaben 0,3358 gr. CO_2 = 60,87% C
und 0,0588 gr. H_2O = 4,39% H.

Die Formel der Paraoxybenzoësäure verlangt:
60,87% C und 4,34% H.

Mithin ist auch hier unzweifelhaft die Paraoxybenzoësäure als ein Zersetzungsprodukt des Dioxydiphenylmethanes nachgewiesen. Zur leichteren Uebersicht folgen in einer Tabelle die wesentlichen Unterschiede der drei Oxybenzoësäuren:

Unterschied der Oxybenzoësäuren.

Ortho	Meta	Para
in kaltem H_2O sehr schwer löslich;	in kaltem H_2O wenig löslich, in heissem leichter;	in H_2O leichter löslich;
Schmelzpunkt 155°	200°	210°
kein Krystallwasser	kein Krystallwasser	1 Mol. Krystallwasser
$FeCl_3$ blauviolette. Reaktion;	$FeCl_3$ keine farbige Reaktion;	$FeCl_3$ einen gelben amorphen im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag.

Die Untersuchungen von Zinke[1]) lassen keinen Zweifel über die Constitution des Diphenylmethanes. Es hat demnach das neue Phenol „Dioxydiphenylmethan" die Constitutionsformel:

$$C_6H_4\text{–}OH$$
$$|$$
$$CH_2$$
$$|$$
$$C_6H_4\text{–}OH.$$

[1]) Zinke: Annalen d. Chem. Bd. 159, S. 374.